

Brevet N°

86738

du 16 janvier 1987

Titre délivré 23 AGUT 1988

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-3986/vdw



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

(1)

## I. Requête

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES, CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLUR<sup>GIE</sup>,  
association sans but lucratif, vereniging zonder winstoogmerk,  
47 rue Montoyer, B - 1040 Bruxelles, représenté par Freylinger Ernest T.  
& Meyers Ernest, ing. cons. en propr. ind., 46 rue du Cimetière, (3)  
Luxembourg, agissant en qualité de mandataires  
dépose(nt) ce seize janvier mil neuf cent quatre-vingt-sept (4)  
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:  
Procédé pour améliorer les propriétés d'un substrat (5)  
pourvu d'un revêtement à base de zinc

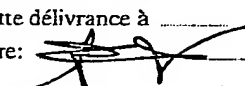
2. la description en langue Française de l'invention en trois exemplaires;  
3. // planches de dessin en trois exemplaires;  
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 16-1-1987;  
5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 14-1-1987;  
6. le document d'ayant cause (autorisation);  
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)  
- Armand DAVIN, 16 rue des Peupliers, B - 4208 Boncelles  
- Dimitri COUTSOUDARIS, 10/071 quai Orban, B - 4020 Liège

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)  
// déposée(s) en (8) //

le (9) //  
sous le N° (10) //  
au nom de (11) //

élit(é)isent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
46 rue du Cimetière (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,  
avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (13)

Le déposant / mandataire:  (14)

MEYERS Ernest IL Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,  
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 16-1-1987

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes.

Le chef du service de la propriété intellectuelle.

A 66007

### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No ..... du ..... (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété intellectuelle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ..... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les nom, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "voir" désignation séparée (suivre), lorsque la désignation ne se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à cette désignation - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'unité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué - (9) date de dépôt - (10) date de la demande internationale prioritaire - (11) date du premier dépôt - (12) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication "à l'issue de la demande internationale prioritaire" - (13) date du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication "à l'issue de la demande internationale prioritaire" - (14) date du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication "à l'issue de la demande internationale prioritaire"

BEST AVAILABLE COPY

Brevet N°

16738

du 16 janvier 1987

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-3986/vdw



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

## I. Requête

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES, CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLUR<sup>GIE</sup>,  
association sans but lucratif, vereniging zonder winstoogmerk, (2)  
47 rue Montoyer, B - 1040 Bruxelles, représenté par Freylinger Ernest T.  
& Meyers Ernest, ing.cons.en propr.ind., 46 rue du Cimetière, (3)  
Luxembourg, agissant en qualité de mandataires.  
dépose(nt) ce seize janvier mil neuf cent quatre-vingt-sept (4)  
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:  
Procédé pour améliorer les propriétés d'un substrat (5)  
pourvu d'un revêtement à base de zinc

2. la description en langue Française de l'invention en trois exemplaires;  
3. // planches de dessin, en trois exemplaires;  
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 16-1-1987;  
5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 14-1-1987;  
6. le document d'ayant cause (autorisation);  
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)  
- Armand DAVIN, 16 rue des Peupliers, B - 4208 Boncelles  
- Dimitri COUTSOUDARIS, 10/071 quai Orban, B - 4020 Liège

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)  
// déposée(s) en (8)  
le (9) //  
sous le N° (10) //  
au nom de (11) //  
élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
46 rue du Cimetière (12)  
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,  
avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (13)  
Le déposant / mandataire: [Signature] (14)

## MEYERS Ernest II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,  
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 16-1-1987

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



BEST AVAILABLE COPY

A 68107

### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No. .... du ...." - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par .... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivre)". lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CEE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué - (9) le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (10) date du premier dépôt - (11) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'in-

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

au Luxembourg

C 2384/8701.

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES -  
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE,  
Association sans but lucratif -  
Vereniging zonder winstoogmerk  
à BRUXELLES, (Belgique).

Procédé pour améliorer les propriétés d'un substrat pourvu d'un  
revêtement à base de zinc.

La présente invention concerne un procédé pour améliorer les propriétés, en particulier la résistance à la corrosion, d'un substrat pourvu d'un revêtement à base de zinc.

Les revêtements à base de zinc qui sont visés dans le cadre de la présente invention sont particulièrement les revêtements déposés sur des produits ferreux, quelle que soit la méthode appliquée pour déposer ces revêtements. Il ne sortirait cependant pas du cadre de l'invention d'appliquer le présent procédé à d'autres types de produits pourvus d'un revêtement à base de zinc.

On sait depuis très longtemps qu'un revêtement à base de zinc permet de protéger efficacement un produit ferreux contre la corrosion par divers milieux ambiants, notamment par l'atmosphère. Cette protection résulte de deux mécanismes bien connus. En premier lieu, sous l'effet de l'oxygène de l'atmosphère, le revêtement de zinc se recouvre d'une pellicule imperméable d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) qui forme une barrière entre l'atmosphère et le zinc et empêche l'oxydation ultérieure de celui-ci. Par ailleurs, le zinc continue à jouer un rôle protecteur même lorsque le revêtement est endommagé et que l'air atmosphérique peut parvenir à la surface du produit ferreux. En raison de sa position favorable, par rapport à celle du fer, dans la série des tensions électrochimiques, le zinc provoque en effet la passivation du fer et empêche dès lors la corrosion du produit ferreux.

La présence d'un revêtement à base de zinc préserve donc l'intégrité du produit ferreux sous-jacent et prévient la formation de rouille rouge qui, pour des raisons d'esthétique, est généralement inacceptable.

On connaît et on applique actuellement divers procédés de dépôt de revêtements à base de zinc. Bien qu'ils poursuivent tous le même objectif de protection, certains procédés sont plus largement appliqués que d'autres, en raison notamment de leur adaptation particulière à des types de produits plus fréquents. A cet égard, on peut mentionner en premier lieu les procédés continus de galvanisation par immersion dans un bain de zinc fondu ou par électrolyse dans diverses solutions, particulièrement appropriés au revêtement de produits filiformes tels que les fils ou plats tels que les bandes d'acier. Pour des produits de forme quelconque, la méthode de revêtement la plus largement utilisée est la galvanisation au trempé, c'est-à-dire par immersion dans un bain de zinc fondu. On utilise également dans une moindre mesure, les méthodes de dépôt électrolytique ou de dépôt par évaporation sous vide.

Les revêtements à base de zinc déposés par les procédés qui viennent d'être évoqués se comportent en général de façon satisfaisante dans les

conditions courantes d'exposition aux milieux ambiants. Il arrive cependant de plus en plus fréquemment que les performances atteintes par ces revêtements ne soient plus suffisantes, en raison de l'accroissement de l'agressivité de certaines atmosphères. En particulier, des atmosphères très humides provoquent la formation de rouille blanche qui détériore non seulement l'aspect du produit, mais également l'intégrité du revêtement. De même, des atmosphères industrielles corrosives conduisent à des vitesses de corrosion très élevées et réduisent dès lors la durée de vie des produits. Par ailleurs, les revêtements usuels à base de zinc n'offrent pas toujours une adhérence suffisante aux peintures appliquées ultérieurement, car cette adhérence est liée à la qualité et à la composition de la surface du revêtement de zinc.

L'objectif de la présente invention est de proposer un procédé permettant d'améliorer, de façon économique, le comportement des revêtements à base de zinc en ce qui concerne aussi bien leur résistance aux milieux particulièrement agressifs que leur aspect final.

La présente invention est basée sur l'observation des résultats surprenants obtenus par la mise en oeuvre de méthodes dites physiques de revêtement en combinaison avec le dépôt des revêtements à base de zinc.

Au sens de la présente demande de brevet, il faut comprendre par l'expression "une méthode dite physique" une méthode qui, comme l'évaporation sous vide ou la pulvérisation cathodique, ne fait appel qu'à des phénomènes physiques, à l'exclusion de toute réaction chimique.

On peut rappeler brièvement le principe de deux des méthodes physiques utilisables aux fins de la présente invention.

L'évaporation sous vide consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer, jusqu'à une température à laquelle sa tension de vapeur devient suffisamment importante pour que le matériau se vaporise. La vapeur ainsi obtenue se dépose alors sur un substrat, avec une vitesse de dépôt relativement élevée.

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une source de métal à déposer au moyen d'atomes de gaz inerte, projetés à grande vitesse et sous une pression gazeuse réduite, de façon à arracher à cette source des atomes de métal qui se déposent ensuite sur le substrat à revêtir.

Ces méthodes sont en elles-mêmes bien connues et d'ailleurs déjà appliquées pour la métallisation de supports tels que des bandes de papier, de verre ou de matière plastique. Elles n'ont cependant jamais été utilisées pour déposer une mince couche d'un matériau métallique, par exemple un métal ou un oxyde, sur un produit métallique, avant ou après le dépôt d'un revêtement à base de zinc, auquel elles procurent de façon inattendue, un net surcroît de résistance à la corrosion dans des conditions sévères.

Dans ces conditions, le procédé qui fait l'objet de la présente invention, pour améliorer les propriétés d'un substrat pourvu d'un revêtement à base de zinc, est essentiellement caractérisé en ce que l'on dépose d'une part par une méthode physique, une couche mince d'un matériau métallique, et d'autre part ledit revêtement à base de zinc.

La présente invention porte sur la combinaison d'un dépôt par une méthode physique et d'un revêtement classique à base de zinc. L'ordre d'exécution de ces deux opérations n'est pas imposé par l'invention, mais il dépend du type de substrat utilisé et de l'application envisagée.

Selon une première mise en oeuvre intéressante du procédé de l'invention, on dépose une couche mince, d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un métal choisi parmi le chrome, le titane, le molybdène et l'aluminium, sur un substrat en acier galvanisé.

Le substrat en acier peut avoir été galvanisé par immersion dans un bain de zinc ou par voie électrolytique.

Les essais ont montré qu'une couche d'un des métaux précités, d'une épaisseur ne dépassant pas 1  $\mu\text{m}$ , provoquait une augmentation considé-

nable de la résistance à la formation de rouille blanche en atmosphère humide, ainsi que de la résistance à la corrosion en atmosphère industrielle. En outre, le substrat ainsi traité continue à bénéficier de la protection électrochimique par passivation assurée par le zinc sous-jacent.

Dans le cas d'un dépôt d'aluminium en particulier, la résistance à la corrosion au brouillard salin ou en atmosphère de  $\text{SO}_2$  est nettement meilleure que celle que l'on obtient avec les revêtements Zn-Al classiques.

Un tel dépôt permet par ailleurs de conférer au substrat un aspect métallique attrayant, correspondant par exemple à celui des produits en acier chromé ou en acier inoxydable. Cette solution s'avère en outre particulièrement avantageuse, d'une part en raison de son coût nettement moins élevé que celui de la production d'articles en acier inoxydable, et d'autre part en raison de la passivation par le zinc, que l'on ne rencontre pas avec les produits simplement chromés.

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, on dépose une couche mince, d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le titane et le manganèse sur un substrat en acier galvanisé destiné à la peinture.

Il en résulte non seulement une nette amélioration de la résistance à la corrosion du produit peint, mais également une forte diminution de la tendance à la formation de cloques, ainsi que de la pénétration de la corrosion le long des rives coupées.

Dans ce cas également, on peut conférer au produit peint un aspect métallique approprié tout en lui conservant les propriétés de résistance inhérentes au produit galvanisé.

Selon encore une autre mise en oeuvre de l'invention, on dépose une couche mince, d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un métal choisi parmi le fer, le nickel et le manganèse, sur un substrat en

acier galvanisé destiné à la phosphatation.

Il a été constaté qu'un tel traitement, appliqué notamment aux tôles galvanisées à fleurage minimisé destinées à la carrosserie automobile, permettait d'améliorer l'aptitude à la phosphatation, ainsi que l'adhérence de la peinture appliquée ultérieurement.

Dans le cas particulier où cette peinture est appliquée par la méthode de cataphorèse, le traitement précité permet d'éviter le phénomène de formation de cratères, qui provoque des défauts de surface dans la peinture par suite d'un dégagement d'hydrogène.

Toujours selon l'invention, le dépôt de ladite couche mince peut également être opéré avant le dépôt du revêtement à base de zinc.

Une application intéressante du procédé de l'invention se présente dans le cas des aciers galvanisés du type dit "galvannealed", c'est-à-dire revêtus de zinc puis chauffés de façon à former une couche intermétallique Fe-Zn. La formation de cette couche est favorisée par une teneur aussi faible que possible, de préférence inférieure à 0,1 % en poids, d'aluminium dans le bain de zinc.

Selon la mise en oeuvre de l'invention destinée à ce type d'aciers, on dépose une couche mince d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un métal choisi parmi le fer, le nickel et le cuivre, avant de déposer le revêtement à base de zinc.

Il a été constaté que la présence de cette mince couche facilitait la formation des composés intermétalliques Fe-Zn et autorisait des teneurs en aluminium atteignant jusqu'à 0,5 % dans le bain de zinc.

Cette mise en oeuvre s'est avérée intéressante, car elle permet, en utilisant un même bain, de produire des pièces galvanisées de façon classique ou "galvannealed", simplement en appliquant ou non le chauffage de "galvannealing".



A titre d'illustration de l'intérêt du procédé de l'invention, on signalera que des échantillons galvanisés à chaud et pourvus d'une couche de chrome de  $0,4 \mu\text{m}$  d'épaisseur, ne présentent aucune corrosion après une exposition de trois ans dans une atmosphère industrielle. Un échantillon-témoin en acier galvanisé à chaud de façon identique, mais non revêtu de chrome subit, dans les mêmes conditions d'exposition, une corrosion entraînant une diminution d'épaisseur de  $2 \mu\text{m}$  par an.

Dans un autre exemple de mise en oeuvre, des échantillons d'acier galvanisés à chaud ont été revêtus, par pulvérisation cathodique, d'une couche d'oxyde de chrome de  $0,6 \mu\text{m}$  d'épaisseur, puis ils ont été peints au défilé (coil coated). On a constaté que la pénétration de la corrosion le long des rives coupées, après 1000 h d'exposition au brouillard salin, n'atteignait même pas  $0,5 \text{ mm}$ , alors qu'elle est de  $2 \text{ mm}$  dans le cas d'un acier galvanisé non traité.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé pour améliorer les propriétés d'un substrat pourvu d'un revêtement à base de zinc, caractérisé en ce que l'on dépose sur le substrat d'une part, par une méthode physique, une couche mince d'un matériau métallique, et d'autre part ledit revêtement à base de zinc.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la méthode physique est l'évaporation sous vide.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la méthode physique est la pulvérisation cathodique.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, pour améliorer la résistance à la corrosion d'un substrat galvanisé, caractérisé en ce que l'on dépose une couche d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$  d'au moins un métal choisi parmi le chrome, le titane, le molybdène et l'aluminium, sur le revêtement à base de zinc.
5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, pour améliorer l'adhérence des peintures appliquées en continu, sur un substrat galvanisé, caractérisé en ce que l'on dépose une couche d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le titane et le manganèse, sur le revêtement à base de zinc.
6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, pour améliorer l'aptitude à la phosphatation d'un substrat galvanisé, caractérisé en ce que l'on dépose une couche d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un métal choisi parmi le fer, le nickel et le manganèse, sur le revêtement à base de zinc.
7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, pour améliorer la formation d'une couche intermétallique, caractérisé en ce que l'on dépose une couche d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$  d'au moins un métal choisi parmi le fer, le nickel et le cuivre sur le substrat avant le dépôt du revêtement à base de zinc.

8. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, pour conférer un aspect métallique attrayant à un substrat galvanisé ou galvanisé et peint, caractérisé en ce que l'on dépose sur ledit substrat une couche d'une épaisseur maximum de 5  $\mu\text{m}$ , d'au moins un métal choisi parmi le chrome, l'aluminium, le cuivre ou l'acier inoxydable.

---